

FOTOQUÍMICA DE α,α -DIMETILVALEROFENONA ADSORVIDA EM CELULOSE MICROCRISTALINA

Maria das Dores D. Behrens e José Carlos Netto-Ferreira**

Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro -Antiga Rodovia Rio-São Paulo, km 47, 23851-970 Seropédica - RJ

Recebido em 21/6/04; aceite em 3/5/05; publicado na web em 10/8/05

PHOTOCHEMISTRY OF α,α -DIMETHYLVALEROPHENONE ADSORBED ON MICROCRYSTALLINE CELLULOSE. Irradiation of α,α -dimethylvalerophenone (**1**) adsorbed on microcrystalline cellulose employing methanol as the solvent shows a Norrish Type II/Type I ratio of 1.0 ± 0.1 . In solution, values of 2.3 ± 0.3 in benzene and 8.7 ± 2.0 in *tert*-butanol were obtained. The cyclization/elimination ratio for the Norrish Type II reaction of **1** shows values of 1.2 ± 0.3 in cellulose, 17.9 ± 2.7 in benzene and 3.2 ± 0.3 in *tert*-butanol. When samples of **1**/microcrystalline cellulose were prepared employing *n*-hexane, the Type II/Type I (29.5 ± 2.9) and the cycl/elim (113.3 ± 12.1) ratios were dramatically modified. These results demonstrate the difference in the behavior of **1** when entrapped in the cellulose chains or adsorbed on the cellulose surface.

Keywords: alkylarylketones; Norrish Type I; Norrish Type II.

INTRODUÇÃO

O controle da estereo- e regioseletividade em reações fotoquímicas pela utilização de meios organizados fornece grandes perspectivas no campo da Fotoquímica. Sistemas organizados oferecem uma situação única para o estudo de reações fotoquímicas, uma vez que o ambiente onde as reações se passam difere substancialmente daquele de sistemas homogêneos, podendo resultar em uma distribuição diferente de produtos. As restrições estéricas observadas na maioria destes sistemas podem exercer influência importante na mobilidade conformacional da molécula, levando a uma variação na reatividade e/ou seletividade na formação de produtos.

Sistemas contendo sacarídeos (oligo- e poli-) podem ser considerados como um modelo que permite o entendimento da ação enzimática. O efeito catalítico resulta de uma interação entre catalisador e substrato, sendo esta interação explicada com base em suas geometrias. Tais observações têm sugerido investigações acerca da formação de complexos entre cetonas e carboidratos; por ex., foi mostrado que amostras liofilizadas contendo β -fenilpropiofenona e mono-, di- ou polissacarídeos (glicose, maltose, frutose, galactose, sacarose e celulose) emitem fosforescência^{1,2}, da mesma forma que quando incluídas em ciclodextrinas³.

Celulose tem sido largamente utilizada para obtenção de espectros de emissão de fosforescência à temperatura ambiente de diversos compostos, mesmo em presença de oxigênio molecular^{4,5}. Isto é consequência da baixa mobilidade desta espécie nas cadeias da celulose seca⁶⁻⁸.

Celulose nativa ou fibrosa apresenta duas regiões: uma amorfa, menos organizada e menos compacta, localizada principalmente na superfície das fibras elementares, e outra organizada, com fortes ligações de hidrogênio entre cadeias adjacentes^{9,10}.

A celulose microcristalina resulta da hidrólise de celulose purificada após tratamento com HCl 2,5 N por 15 min a 105 °C, sendo uma forma muito pura de celulose, com alto grau de cristalinidade¹¹. Os grupos hidroxila da celulose têm uma forte afi-

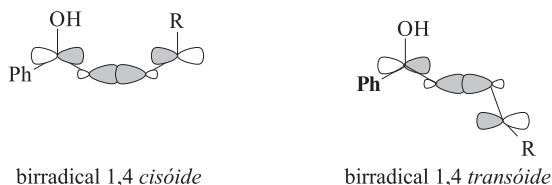
nidade por solventes polares e pelos solutos neles solubilizados. A água é um exemplo de um bom agente de inchamento da celulose, embora este inchamento possa ocorrer também com um sem número de outros solventes polares hidrofílicos, tais como metanol, etanol, *n*-propanol e outros^{7,12}. A interação entre as cadeias celulosídicas na celulose microcristalina é feita através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas dos grupos glicopiranosídicos. O processo de inchamento observado quando a celulose é colocada em contato com solventes polares hidrofílicos é consequência da substituição destas ligações de hidrogênio por outras, envolvendo agora as hidroxilas do solvente e as do grupo glicopiranosídico. Assim, a distância entre as cadeias celulosídicas (espaços intersticiais) aumenta consideravelmente, permitindo que, caso o solvente tenha dissolvido nele uma sonda orgânica, estas passem a ocupar junto com o solvente estes espaços. Este sistema supramolecular encontra-se estabilizado por ligações de hidrogênio sonda-solvente, sonda-grupos glicopiranosídicos e solvente-grupos glicopiranosídicos. A remoção do solvente resulta no aprisionamento da sonda entre as cadeias celulosídicas e a sonda passa, então, a sofrer as restrições estéricas comumente observadas nestes sistemas. Quando em presença de solventes não polares, a celulose microcristalina não tem a propriedade de sofrer inchamento e, então, qualquer sonda orgânica solúvel neste solvente só terá como alternativa se depositar na superfície da celulose, após a remoção do solvente.

As reações Tipo II de Norrish (Esquema 1) em sistemas organizados têm recebido atenção considerável, o que tem contribuído significativamente para o desenvolvimento da fotoquímica em meios não homogêneos. Uma vez que seu comportamento fotoquímico e, sobretudo, os fatores que o determinam são bastante conhecidos em solução, esta reação oferece a possibilidade de estudos comparativos na investigação da influência de ambientes não homogêneos sobre elas. Devido à sensibilidade da reação Tipo II de Norrish às propriedades do ambiente, o estudo da fotoquímica de alquil-*aril*ketonas sob diferentes condições microscópicas oferece a possibilidade de se obter informações acerca da natureza destes microambientes. Assim, observou-se que alquil-*aril*ketonas complexadas com β -ciclodextrina fornecem razões de produtos de eliminação e ciclização ligeiramente modificadas quando comparadas àquelas observadas em solventes isotrópicos, com a reação

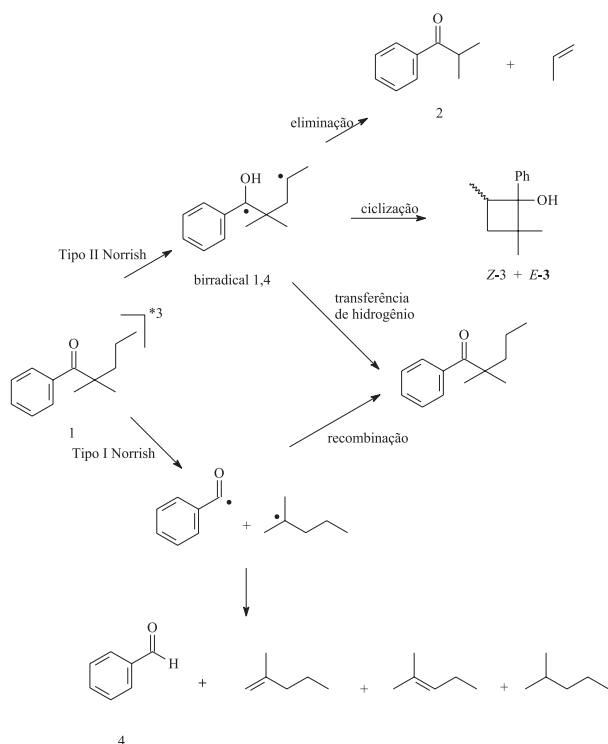
*e-mail: jcnetto@ufrj.br

Endereço atual: Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário Ondina, 40170-290 Salvador - BA

de ciclização sendo geralmente favorecida (Esquema 1)^{13,14}. Tal efeito pode ser explicado em função das geometrias *cisóide* e *transóide* para o birradical 1,4 formado no processo de abstração intramolecular de hidrogênio por parte da carbonila excitada no seu estado triplete. Em solventes orgânicos a conformação *transóide* é favorecida em relação à *cisóide*, equilíbrio este que pode ser deslocado em favor desta última quando da formação do complexo entre alquilarilcetona e β -ciclodextrina¹⁴.



Para complexos entre α,α -dimetilbutiropfenona ou α,α -dimetilvalerofenona com β -ciclodextrina foi observado que a introdução dos substituintes metila em α influencia de maneira significativa a razão dos produtos resultantes das reações Tipo II e Tipo I de Norrish (Esquema 1). Em solventes isotrópicos, como benzeno, a razão Tipo II/Tipo I é próxima da unidade, enquanto que em soluções contendo β -ciclodextrina esta razão é de 7,3. Este resultado pode ser explicado por um efeito da cavidade da ciclodextrina que seqüestra o par de radicais gerados pelo processo Tipo I (Esquema 1), possibilitando sua recombinação e fazendo com que este processo seja significativamente suprimido^{15,16}.



Em soluções sólidas de solventes polares hidroxílicos (*tert*-butanol ou água) ou apolares benzeno, cicloexano ou *n*-hexadecano) valerofenona é pouco reativa face à dificuldade de rotação livre da ligação C2-C3 dentro da cavidade do solvente, fazendo com que mudanças conformacionais que permitam a formação do estado de transição de seis membros necessário à abstração de hidrogênio γ

(reação Tipo II de Norrish) não possam ocorrer¹⁷. Estas considerações podem ser aplicadas ao estudo da reatividade de alquilarilcetonas em geral, no estado cristalino, com relação às exigências geométricas para esta reação^{18,19}.

Por outro lado, a razão de produtos de ciclização/eliminação observada na fotólise de valerofenona adsorvida na superfície de sílica-gel ou alumina é claramente influenciada pelo meio, o qual pode impedir mudanças conformacionais, translacionais e rotacionais do intermediário birradical 1,4 formado²⁰. Recentemente, a fotoquímica de alquilarilcetonas quimicamente adsorvidas como monocamadas na superfície de metais, como partículas de ouro, foi investigada, tendo sido demonstrado que o birradical 1,4 *transóide* é o único formado, uma vez que somente se observam produtos de fragmentação na fotólise destes agregados protegidos por monocamadas (Esquema 1)^{21,22}. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo investigar o papel desempenhado por celulose (um polissacarídeo) nas reações Tipo II e Tipo I de Norrish de α,α -dimetilvalerofenona (**1**), uma vez que, para esta cetona, a competição entre estes dois processos pode fornecer informações acerca tanto das propriedades conformacionais da cadeia lateral, responsáveis pela ocorrência da reação Tipo II, quanto da separação difusional do par de radicais produzido pela reação Tipo I.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Acetofenona, benzaldeído, butiropfenona, valerofenona, isobutiropfenona, hexanofenona, decanofenona, laurofenona, iodeto de metila e éter de coroa (8-crown-6) foram adquiridos da Aldrich e usados como recebidos. Celulose microcristalina tipo Avicel, para cromatografia em coluna ou em camada fina, arabinose e galactose foram adquiridos da Merck e usados como recebidos. Os solventes benzeno, *tert*-butanol, metanol, hexano, diclorometano, clorofórmio e acetona, todos de grau espectroscópico, foram adquiridos da Vetec e usados como recebidos. Tolueno PA (Vetec) foi seco sobre sódio e então destilado, sendo mantido sobre aparas de sódio. Sulfato de sódio anidro foi adquirido à Vetec.

Síntese de α,α -dimetilvalerofenona²³

A 112 g (2 moles) de hidróxido de potássio pulverizado foram adicionados 200 mL de tolueno seco, 0,20 mmol de éter de coroa (8-crown-6) e 3,2 g (0,02 mol) de valerofenona. A reação exotérmica foi sustentada por aquecimento até 70 °C, gotejando-se então ao meio reacional, por meio de funil de adição, 22,4 g (0,16 mol) de iodeto de metila. Após a adição de todo o iodeto de metila, a reação foi deixada em refluxo por 1 h. Em seguida, a reação foi terminada pela adição de água, a fase orgânica separada em funil de separação e a fase aquosa extraída com éter etílico. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de sódio anidro, o solvente removido em evaporador rotatório e o resíduo assim obtido destilado à pressão reduzida (121-3 °C, 10 mm Hg) em coluna de Vigreux de 10 cm. O destilado, ainda contendo valerofenona, foi submetido à separação por cromatografia com fase gasosa preparativa, tendo-se obtido pureza de 99%, conforme determinado por cromatografia com fase gasosa analítica.

RMN ¹H δ (ppm) (CDCl₃): 7,65-6,80 (m, 5H, aromáticos); 1,55-1,48 (m, 4H, -CH₂); 1,20 (s, 6H, CH₃); 0,75-0,60 (t, 3H, -CH₃)

RMN ¹³C δ (ppm) (CDCl₃): 210,27 (C=O); 138,97; 131,70; 128,39; 127,90; 48,60; 43,35; 26,33; 18,75; 13,81.

EM m/z (%): 190 (M⁺, 3); 140 (13); 105 (100); 85 (20); 77 (52); 51 (27); 43 (38).

Métodos gerais

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo AC200, de 200 MHz (para ¹³C, 50,3 MHz). Tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como referência interna, com os deslocamentos químicos sendo dados em ppm. As áreas relativas dos sinais foram determinadas por integração eletrônica. Todas as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado.

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, provido de detector por ionização de chama, usando-se coluna capilar de sílica fundida Supelco SPBTM1 com 15 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μ m. Foi utilizado hidrogênio como gás de arraste, na vazão de 3 mL/min e argônio como gás do "make-up" na vazão de 30 mL/min. As análises foram efetuadas com programação de temperatura de 60 a 250 °C, com velocidade de 20 °C/min. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas constantes (250 °C). Todas as análises foram realizadas com divisão de fluxo de 1/20. Como método de integração, foi utilizada a medida da altura dos picos correspondentes aos produtos.

Cromatografia preparativa foi efetuada em um cromatógrafo a gás Carlo Erba Fractovap 2100 em condições isotérmicas (T_{coluna} = 180 °C) usando-se coluna SE-30 5% em Chromosorb W-AW-DMCS com 4 m de comprimento.

Os espectros de massa foram obtidos através do acoplamento cromatografia gasosa-espectrometria de massas computadorizada em aparelho Hewlett-Packard modelo 5987A, usando-se coluna capilar SE-54 com 24 m de comprimento e as mesmas condições empregadas nas análises anteriores.

A liofilização e a secagem das amostras foram feitas em liofilizador Virtis.

Preparação das amostras de alquilarilcetonas em solventes orgânicos

A concentração de todas as soluções das alquilarilcetonas (α,α -dimetilvalerofenona, butirufenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona) em benzeno ou *tert*-butanol foi de 10⁻² mol L⁻¹.

Preparação das amostras alquilarilcetona/celulose microcristalina

Método A - a uma quantidade de celulose microcristalina (600 mg) foi adicionado metanol, de tal modo que toda celulose fosse embebida no solvente. A esta mistura foi então adicionada uma solução metanólica saturada da sonda (razão celulose:sonda 10:1 p/p), e a mistura resultante foi colocada em ultra-som por 30 min, após o que o solvente foi evaporado à pressão reduzida em evaporador rotatório à baixa velocidade. A utilização deste método resulta na formação de amostras nas quais a sonda se encontra entre os espaços intersticiais da celulose microcristalina (*vide infra*).

Método B - neste caso as amostras foram preparadas de maneira análoga ao método A, utilizando-se, entretanto, *n*-hexano em todo o processo de preparação da amostra, o que resulta em adsorção da sonda sobre a superfície da celulose.

Preparação das amostras alquilarilcetona/monossacarídeo

Foram preparadas amostras de α,α -dimetilvalerofenona, butirufenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e

laurofenona com arabinose ou galactose (razão 1:10, p/p) dissolvendo-se 60 mg da alquilarilcetona em metanol e injetando-se a solução metanólica saturada em uma solução aquosa saturada contendo 600 mg do carboidrato. A mistura foi então imersa em nitrogênio líquido (77 K), o que resultou no imediato congelamento da amostra, a qual foi seca em liofilizador.

Fotólise

A irradiação das amostras foi feita em câmara escura, utilizando-se lâmpada de média pressão de mercúrio GE de 400 W, da qual foi removida a parte externa. As amostras em celulose ou adsorvidas sobre arabinose ou galactose (alíquotas de 100 mg) foram deaeradas pela passagem de corrente de nitrogênio isento de oxigênio por 20 min e irradiadas em frascos de Pyrex, por 6 a 20 min, tempo necessário para consumo de 5 a 10% da alquilarilcetona. Também foram irradiadas, nestas condições, amostras contendo alquilarilcetonas adsorvidas sobre sacarídeos e não deaeradas. Os frascos contendo as amostras foram presos a um disco acoplado a um motor de baixa rotação, sendo constantemente agitados durante todo processo de irradiação. Os produtos obtidos na irradiação das amostras em celulose foram extraídos com metanol e o extrato filtrado em filtro Millipore (Millex GV₁₃; 0,22 μ m).

Os produtos obtidos na irradiação das amostras liofilizadas alquilarilcetona/monossacarídeo foram analisados após dissolução da amostra em água, extração com clorofórmio, secagem da fase orgânica com sulfato de sódio anidro e filtração em filtro Millipore (Millex GV₁₃; 0,22 μ m).

As amostras em solução foram deaeradas por 20 min com nitrogênio isento de oxigênio e irradiadas, com a lâmpada citada acima, em tubos Pyrex, os quais foram colocados em um carrossel com capacidade para 8 tubos. O tempo de irradiação para estas amostras foi de cerca de 3 min, tempo necessário para o consumo de 5 a 10% da cetona de partida.

A caracterização dos produtos foi feita por cromatografia com fase gasosa acoplada à espectrometria de massas e por co-injeção com amostras autênticas.

As razões Tipo II/Tipo I para α,α -dimetilvalerofenona foram determinadas a partir das alturas dos picos para isobutirofenona e ciclobutanóis (produtos Tipo II de Norrish) e benzaldeído (produto Tipo I de Norrish), enquanto que as razões ciclização/eliminação (CICL/ELIM) foram determinadas a partir da altura dos picos para os ciclobutanóis (produtos de ciclização) e isobutirofenona (produto de eliminação).

Para as alquilarilcetonas, as razões CICL/ELIM foram determinadas a partir da altura dos picos para os ciclobutanóis (produtos de ciclização) e acetofenona (produto de eliminação).

RESULTADOS

A irradiação no ultravioleta de amostras contendo α,α -dimetilvalerofenona (**1**) em benzeno e *tert*-butanol forneceu produtos derivados tanto da reação Tipo II, isto é isobutirofenona (**2**) e *E*-(**3-E**) e *Z*-2,2,4-trimetil-1-fenilciclobutanol (**3-Z**) quanto da reação Tipo I de Norrish, isto é benzaldeído (**4**), bem como uma mistura de olefinas não detectadas nas condições de análise (Esquema 1). Os valores observados para a razão Tipo II/Tipo I, assim como para a razão ciclização/eliminação (CICL/ELIM) para os produtos resultantes da reação Tipo II de Norrish (Tabela 1), estão perfeitamente de acordo com aqueles encontrados na literatura para estes solventes¹⁴. É importante salientar a forte dependência da razão de produtos de ciclização/eliminação com a característica do solvente (benzeno versus *tert*-butanol), resultado de uma solvatação preferencial do birradical 1,4 *cisóide* por solventes hidroxílicos.

Tabela 1. Razões Tipo II/Tipo I e ciclização/eliminação (CICL/ELIM) obtidas na fotólise de α,α -dimetilvalerofenona em diversos meios

	Tipo II/Tipo I	CICL/ELIM
Benzeno	2,3 \pm 0,3	17,9 \pm 2,7
<i>tert</i> -Butanol	8,7 \pm 2,0	3,2 \pm 0,3
Celulose (Método A)	1,0 \pm 0,1	1,2 \pm 0,3
Celulose (Método B)	29,5 \pm 2,9	113,3 \pm 12,1

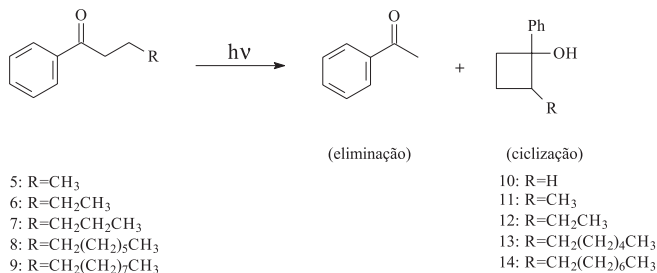
Comportamento completamente distinto daquele observado em solventes isotrópicos foi observado na fotólise das amostras de **1**/celulose microcristalina preparadas por ambos os métodos descritos anteriormente (Tabela 1). A irradiação de **1** adsorvida em celulose microcristalina, quando se empregou metanol na sua preparação (Método A), levou a uma diminuição na razão Tipo II/Tipo I (1,0 \pm 0,1) quando comparada aos resultados obtidos em solução, o que pode ser explicado pelo aprisionamento de **1** entre as cadeias celulósicas. Este aprisionamento é também importante quando se examina a razão ciclização/eliminação (CICL/ELIM) para os produtos resultantes da reação Tipo II de Norrish. Assim, para benzeno e *tert*-butanol os valores encontrados para a razão CICL/ELIM foram de 17,9 \pm 2,7 e 3,2 \pm 0,3, respectivamente. Em celulose, entretanto, obteve-se para esta razão o valor de 1,2 \pm 0,3.

Quando amostras de **1** com celulose microcristalina são preparadas utilizando-se *n*-hexano, um solvente que não tem a capacidade de inchar a celulose (isto é, **1** irá se situar na superfície do carboidrato), tanto a razão Tipo II/Tipo I quanto a CICL/ELIM são modificadas drasticamente, tendo sido obtidos então os valores de 29,5 \pm 2,9 e 113,3 \pm 12,1, respectivamente. Isto demonstra, de maneira inequívoca, a diferença de comportamento fotoquímico para **1** quando adsorvida entre as cadeias celulósicas ou simplesmente na superfície da celulose.

A fotólise de butirofenona (**5**), valerofenona (**6**), hexanofenona (**7**), decanofenona (**8**) e laurofenona (**9**) em benzeno e *tert*-butanol resultou na formação dos produtos derivados da reação Tipo II de Norrish, isto é, acetofenona e os ciclobutanóis correspondentes 1-fenilciclobutanol (**10**), *E*- e *Z*-2-metil-1-fenilciclobutanol (**11**), *E*- e *Z*-2-etil-1-fenilciclobutanol (**12**), *E*- e *Z*-2-hexil-1-fenilciclobutanol (**13**) e *E*- e *Z*-2-octil-1-fenilciclobutanol (**14**) (Esquema 2), os quais foram identificados por acoplamento cromatografia com fase gasosa-espectrometria de massas e por co-injeção de amostras autênticas em cromatógrafo de gás. Nenhum outro produto foi detectado nestas condições além daqueles derivados das reações Tipo II de Norrish e a distribuição dos produtos obtida nestes solventes concorda razoavelmente com os dados da literatura^{13,24-26}. A Tabela 2 mostra claramente que a irradiação de amostras de butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona, em celulose, preparadas tanto pelo Método A quanto pelo Método B, resulta em uma distribuição de produtos de ciclização/eliminação independente do tamanho da cadeia alquílica da cetona e do método de preparação da amostra.

Resultado semelhante foi encontrado na irradiação de amostras liofilizadas das alquililcetonas **5-9** com arabinose e galactose (Tabela 3), ou seja, a distribuição de produtos derivados da reação Tipo II de Norrish é independente do comprimento da cadeia alquílica da cetona empregada como sonda.

A fim de se avaliar o efeito da presença de oxigênio sobre a distribuição dos produtos, foram irradiadas amostras de α,α -dimetilvalerofenona e das alquililcetonas (butirofenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona) em celulose microcristalina, preparadas empregando-se metanol ou *n*-



Esquema 2

Tabela 2. Razão ciclização/eliminação (CICL/ELIM) obtida na fotólise de diversas arilalquilcetonas em diferentes meios

CETONA	CICL/ELIM
Butirofenona	
benzeno	6,4 \pm 0,2
<i>tert</i> -butanol	10,1 \pm 1,2
celulose (Método A)	7,7 \pm 0,2
celulose (Método B)	7,9 \pm 0,5
Valerofenona	
benzeno	3,7 \pm 0,3
<i>tert</i> -butanol	6,4 \pm 0,2
celulose (Método A)	6,0 \pm 0,2
celulose (Método B)	6,1 \pm 0,2
Hexanofenona	
benzeno	4,6 \pm 0,1
<i>tert</i> -butanol	6,7 \pm 0,2
celulose (Método A)	6,3 \pm 0,4
celulose (Método B)	6,3 \pm 0,2
Decanofenona	
benzeno	3,9 \pm 0,2
<i>tert</i> -butanol	4,9 \pm 0,2
celulose (Método A)	5,3 \pm 0,1
celulose (Método B)	5,7 \pm 0,2
Laurofenona	
benzeno	2,8 \pm 0,3
<i>tert</i> -butanol	5,0 \pm 0,6
celulose (Método A)	4,2 \pm 0,3
celulose (Método B)	3,7 \pm 0,2

hexano como solvente, sendo que neste caso as amostras não foram deaeradas. Para todos os casos estudados não houve nenhuma modificação na distribuição dos produtos, tanto da reação Tipo I quanto da Tipo II de Norrish, quando os resultados foram comparados com aqueles encontrados para as amostras deaeradas.

DISCUSSÃO

A influência da celulose microcristalina na razão de produtos Tipo II e Tipo I de Norrish para α,α -dimetilvalerofenona (**1**) deve ser analisada por efeitos de solvente (ligação hidrogênio) e efeitos de aprisionamento (adsorção ou aprisionamento) na reatividade tanto do estado excitado quanto do birradical 1,4 resultante do processo de abstração intramolecular de hidrogênio.

O estudo do comportamento fotoquímico de α,α -dimetilvalerofenona em celulose, embebida em metanol durante a preparação, mostra resultados diferentes daqueles observados em solução (Tabela 1). Neste caso, a percentagem de produtos Tipo I foi significativamente maior que aquela em benzeno ou em *tert*-butanol.

Tabela 3. Razão ciclização/eliminação (CICL/ELIM) obtida na fotólise de diversas arilalquilcetonas em arabinose e galactose

CETONA	CICL/ELIM
Butiروفenona	
arabinose	8,1±0,4
galactose	7,9±0,5
Valerofenona	
arabinose	4,5±0,3
galactose	4,5±0,1
Hexanofenona	
arabinose	5,2±0,3
galactose	5,2±0,1
Decanofenona	
arabinose	4,4±0,3
galactose	4,3±0,3
Laurofenona	
arabinose	3,2±0,3
galactose	3,3±0,5

O aprisionamento de α,α -dimetilvalerofenona entre as cadeias celulósicas deve ocorrer pelas propriedades de gel inerentes a este carboidrato. A celulose sofre um embebedimento considerável na presença de agentes fortemente polares, tais como água e álcool. O embebedimento resulta da formação de ligações hidrogênio entre moléculas do solvente e grupos hidroxila da celulose, o que permitiria então a penetração das moléculas da sonda nos espaços intersticiais da celulose. Assim, este aprisionamento de α,α -dimetilvalerofenona em celulose deve suprimir, em alguma extensão, o movimento rotacional da cadeia alquílica da cetona no estado excitado triplete. Nas reações Tipo II de Norrish para esta cetona, a abstração intramolecular de hidrogênio para formar o birradical 1,4 requer que seu estado excitado triplete esteja arranjado em um estado de transição de 6 membros. Porém, este estado de transição não é aquele requerido para a clivagem α . Assim, a restrição do movimento rotacional deve reduzir a probabilidade da cetona no estado excitado triplete atingir o estado de transição requerido para abstração de hidrogênio intramolecular durante seu tempo de vida, aumentando a proporção da reação Tipo I em relação à Tipo II.

O comportamento fotoquímico de α,α -dimetilvalerofenona quando adsorvida em celulose e empregando-se metanol na preparação das amostras assemelha-se àquele observado em silicalita²⁷. Este resultado indica que a cetona estaria linearmente disposta nos interstícios da celulose, do mesmo modo que quando incluída nos canais de silicalita. Entretanto, nossos resultados indicam que o ambiente fornecido pela celulose deve ser muito menos restritivo estericamente, uma vez que neste carboidrato a razão Tipo II/Tipo I é de aproximadamente 1,0 (comparada com 0,02 para silicalita)²⁷.

Além disso, a irradiação de amostras de α,α -dimetilvalerofenona em celulose, preparadas utilizando-se metanol, leva a uma redução acentuada no valor da razão ciclização/eliminação (Tabela 1). Esta razão deve refletir o efeito de adsorção da sonda nas cadeias internas da celulose sobre a mobilidade conformacional do birradical 1,4. A reação de eliminação requer que este birradical seja capaz de atingir uma conformação na qual ambos os orbitais p , semi-preenchidos, possam superpor-se significativamente com a ligação σ C2-C3. Por outro lado, o estado de transição para for-

mação de produtos de ciclização requer a superposição dos dois centros radicalares. Assim, em ambientes polares como o encontrado por α,α -dimetilvalerofenona quando adsorvida entre as cadeias de celulose microcristalina, a razão ciclização/eliminação reflete um aumento da energia de ativação para sobreposição dos centros radicalares, o que diminui sobremaneira a formação dos ciclobutanóis.

Por outro lado, a irradiação de uma mistura de α,α -dimetilvalerofenona e celulose microcristalina preparada empregando n -hexano (Método B), um solvente que não é capaz de inchar as cadeias de celulose, resulta em um aumento dramático da eficiência da reação Tipo II em relação aos produtos Tipo I (Tabela 1). Uma vez que a ligação hidrogênio do grupo hidroxila do birradical 1,4 a moléculas do solvente efetivamente suprime o processo de desproporcionamento deste birradical, o qual conduz à cetona no estado fundamental, o ambiente polar fornecido pela superfície deste carboidrato, devido a seus grupos hidroxílicos, deve ser o responsável por este comportamento. Além disso, pode-se sugerir que um efeito de gaiola fornecido pela superfície da celulose aumente a eficiência da reação de recombinação do par de radicais produzidos pela clivagem α , igualmente levando a rendimentos mais baixos de produtos Tipo I em relação a produtos Tipo II.

Os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram claramente a importância da substituição por grupos metila nas posições α sobre o comportamento fotoquímico de alquilarilcetonas adsorvidas em celulose. A razão CICL/ELIM obtida na irradiação de amostras de butiروفenona, valerofenona, hexanofenona, decanofenona e laurofenona em celulose, preparadas tanto pelo Método A (aprisionamento inter-celulósido) quanto pelo Método B (adsorção à superfície), produzem distribuição de produtos semelhantes. Isto indica que o aprisionamento destas cetonas entre as cadeias de celulose, independentemente do tamanho da cadeia alquílica, não produz efeitos significativos sobre a reação Tipo II de Norrish. É importante se salientar que para estas alquilarilcetonas, nas quais não estão presentes grupos alquila substituídos em α , não é possível a existência da reação Tipo I de Norrish em função da baixa estabilidade do radical alquila formado no processo inicial de clivagem α ²⁸.

A irradiação de amostras liofilizadas das alquilarilcetonas com os carboidratos arabinose e galactose fornece razão de produtos ciclização/eliminação muito semelhantes, dentro do erro experimental, aos encontrados para as amostras em celulose preparadas quando se usa n -hexano (Tabela 3). Resultado semelhante foi encontrado para α,α -dimetilvalerofenona. Isto mostra que, apesar do processo de liofilização, se observa somente um efeito de superfície na formação de produtos. Este resultado contrapõe-se ao encontrado no estudo da emissão de fosforescência para β -fenilpropiofenona liofilizada com mono- e dissacarídeos, no qual foi encontrada uma diferença significativa no comportamento emissivo desta cetona quando comparado a amostras nas quais a β -fenilcetona era simplesmente depositada na superfície do carboidrato¹. Tais resultados sugerem que processos fotofísicos associados a cetonas adsorvidas em carboidratos, tais como a emissão de fosforescência, são muito mais susceptíveis à influência do meio que processos fotoquímicos.

Finalmente, é importante salientar que a irradiação das amostras alquilarilcetona/carboidrato (celulose microcristalina, arabinose ou galactose) equilibradas com ar resulta em razões Tipo II/Tipo I e ciclização/eliminação idênticas àquelas obtidas com amostras de aeradas. Isto indica que a adsorção das cetonas sobre os sacarídeos (mono- ou poli-) resulta em uma proteção da sonda com relação à presença de oxigênio molecular, um conhecido supressor de estado excitado triplete.

CONCLUSÃO

Foi demonstrado que a distribuição dos produtos obtidos na irradiação de α,α -dimetilvalerofenona adsorvida em celulose microcristalina é fortemente dependente do solvente empregado na preparação da amostra. Assim, amostras irradiadas quando se utiliza um solvente que é capaz de inchar a celulose, como metanol, apresentam valores para a razão de produtos Tipo II de Norrish/Tipo I de Norrish substancialmente menores quando comparados àqueles obtidos em solução homogênea. Isto pode ser explicado pelo aprisionamento da cetona entre as cadeias celulósicas, o qual leva a um decréscimo no movimento rotacional da cadeia alquílica, acarretando uma diminuição considerável no processo de abstração intramolecular de hidrogênio. Resultado oposto foi observado quando do emprego de *n*-hexano na preparação de amostras cetona/celulose. Neste caso, foi observado um aumento considerável na formação de produtos Tipo II, o que pode ser explicado pela estabilização do birradical 1,4 pelos grupos hidroxílicos da superfície da celulose microcristalina.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ). M. das D. D. Behrens agradece à CAPES pela bolsa de Pós-Graduação (Mestrado) e J. C. Netto-Ferreira, ao CNPq a concessão de Bolsa de Produtividade em Pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Casal, H. L.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C.; *J. Inclus. Phenom.* **1985**, 3, 395.
- Netto-Ferreira, J. C.; Vieira Ferreira, L. F.; Costa, S. M. B.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 230.
- Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1988**, 45, 109.
- Hurtubise, R. J.; *Phosphorimetry. Theory, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers: New York, 1990.
- Vo-Dinh, T.; *Room Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis*, Wiley Interscience: New York, 1984.
- Wilkinson, F.; Leicester, P. A.; Vieira Ferreira, L. F.; Freire, V. M. M.; *Photochem. Photobiol.* **1991**, 54, 599; Wilkinson, F.; Vieira Ferreira, L. F.; Worrall, D. R.; *Spectrochim. Acta* **1992**, 48A, 135; Wilkinson, F.; Vieira Ferreira, L. F.; *J. Lumin.* **1986**, 40&41, 111.
- Vieira Ferreira, L. F.; Garcia, A. R.; Freixo, M. R.; Costa, S. M. B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 1937; Vieira Ferreira, L. F.; Freixo, M. R.; Garcia, A. R.; Wilkinson, F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 15; Vieira Ferreira, L. F.; Netto-Ferreira, J. C.; Khmelinskii, I. V.; Garcia, A. R.; Costa, S. M. B.; *Langmuir* **1995**, 11, 231; Oliveira, A. S.; Vieira Ferreira, L. F.; Wilkinson, F.; Worrall, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 4809; Vieira Ferreira, L. F.; Oliveira, A. S.; Wilkinson, F.; Worrall, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1217; Vieira Ferreira, L. F.; Netto-Ferreira, J. C.; Oliveira, A. S.; Costa, S. M. B.; *Bol. Soc. Port. Quim.* **1996**, 60, 50.
- Murtagh, J.; Thomas, J. K.; *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 148, 445.
- Krassig, H.; Steadman, R. G.; Schliefer, K.; Albrecht, W.; Em *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH Publishers: New York, 1966, vol. 5, p. 375.
- Casey, J. P.; *Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology*, Interscience: New York, 1966, vol. 1, p. 8.
- Battista, O. A. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Mark, H. F.; Gaylord, N. G.; Bikales, N. M., eds.; VCH Publishers: New York, 1965, vol. 3, p. 285.
- McAlleese, D. L.; Dunlap, D. L.; *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2246.
- Syamala, M. S.; Reddy, G. D.; Rao, B. N.; Ramamurthy, V.; *Curr. Sci.* **1987**, 55, 875.
- Reddy, G. D.; Jayasrel.,B.; Ramamurthy, V.; *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3107.
- Singh, S.; Usha, G.; Tung, C.-H.; Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 941.
- Reddy, G. D.; Usha, G.; Ramanathan, V.; Ramamurthy, V.; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3085.
- Klán, P.; Janosek, J.; Kríz, Z.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, 134, 37.
- Imels, H.; Sheffer, J. R.; *Tetrahedron* **1999**, 55, 885.
- Cheung, E.; Netherton, M.R.; Scheffer, J.R.; Trotter, J.; *Org. Lett.* **2000**, 2, 77.
- Literák, J.; Klán, P.; Heger, D.; Loupy, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 154, 155.
- Kell, A. J.; Stringle, L. B.; Workentim, M. S.; *Org. Lett.* **2000**, 2, 3381.
- Kell, A. J.; Workentim, M. S.; *Langmuir* **2001**, 17, 7355.
- Lissel, M.; Neuman, B.; Schmidt, S.S.; *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 263.
- Lewis, F. D.; Hillard, T. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3852.
- Ramamurthy, V.; Corbin, D. R.; Eaton, D. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1213.
- Goswami, P. C.; de Mayo, P.; Ramnath, N.; Bernard, G.; Omkaran, N.; Scheffer, J. R.; Wong, Y.-F.; *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 2719.
- Turro, N. J.; Wan, P.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3655.
- Gilbert, A.; Baggott, J.; *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991, p. 538.